

#25

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoko IWAMIYA, et al.

GAU:

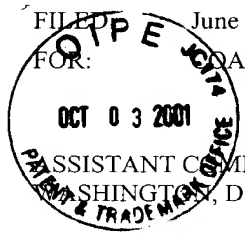
SERIAL NO: 09/874,055

EXAMINER:

FILED June 6, 2001

FOR: COATED FIBER MATERIAL AND COATING SOLUTION USED THEREFOR

REQUEST FOR PRIORITY



ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-242269	August 10, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

【書類名】 特許願

【整理番号】 KRI-17

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番2号 株式会  
社飾一内

【氏名】 岩宮 陽子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番2号 株式会  
社飾一内

【氏名】 八木 修

【特許出願人】

【識別番号】 390027476

【氏名又は名称】 株式会社飾一

【代理人】

【識別番号】 100090044

【弁理士】

【氏名又は名称】 大滝 均

【電話番号】 03(5688)6510

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055790

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

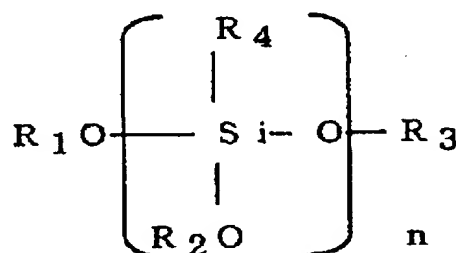
【書類名】 明細書

【発明の名称】 繊維コート素材およびそれに使用するコート液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維素材に、式 1 で示される化合物を主成分とするシラン系コート液を塗布し、触媒の作用で硬化・固化させて、表面形成されたことを特徴とするコート素材。

【式 1】



(式 1 において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、それぞれ同一又は異なっても良い、水素又は炭素数が 1 ～ 4 のアルキル基である)

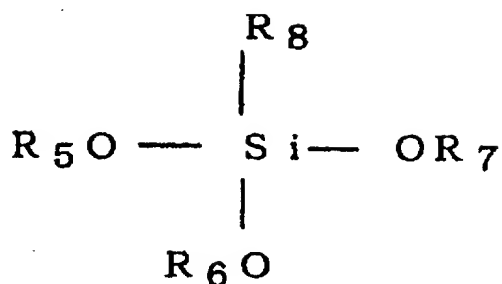
【請求項 2】 前記コート液の塗布に先立ち、前記繊維素材をアルコールに浸漬し、乾燥し、更に紫外線を照射して形成することを特徴とする請求項 1 のコート素材。

【請求項 3】 前記シラン系コート液を硬化・固化させる触媒として、加水分解可能な有機金属化合物を使用して形成されたことを特徴とする請求項 1 のコート素材。

【請求項 4】 前記加水分解可能な有機金属化合物として、チタン、ジルコン、アルミ及びスズから成る群から選ばれる一種以上の有機金属化合物を使用して形成されたことを特徴とする請求項 3 のコート素材。

【請求項 5】 前記シラン系コート液として、前記主成分に加え、3 個の加水分解可能な置換基と 1 個は加水分解不可能な置換基を有する、式 2 で示される化合物を含むコート液を使用して形成されたことを特徴とする請求項 1 のコート素材。

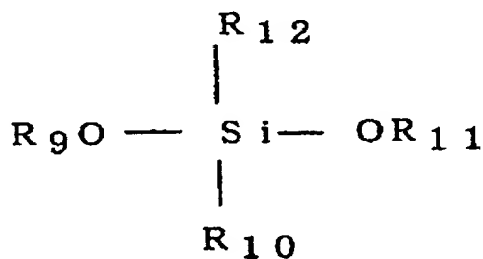
## 【式 2】



(式 2 において、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  及び  $\text{R}_7$  は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_5\text{O}$ 、 $\text{R}_6\text{O}$  及び  $\text{R}_7\text{O}$  と  $\text{Si}$  との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_8$  は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルケニル基又はフェニル基である)

【請求項 6】前記シラン系コート液として、前記主成分に加え、2 個の加水分解可能な置換基と 2 個の加水分解可能な置換基を有する、式 3 で示される化合物を含むコート液を使用して表面形成されたことを特徴とする請求項 1 のコート素材。

## 【式 3】

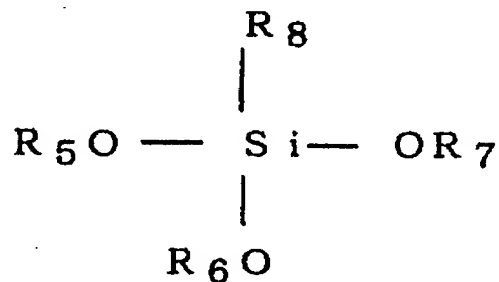


(式 3 において、 $\text{R}_9$  及び  $\text{R}_{11}$  は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_9\text{O}$  及び  $\text{R}_{11}\text{O}$  と  $\text{Si}$  との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_{10}$  及び  $\text{R}_{12}$  は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基

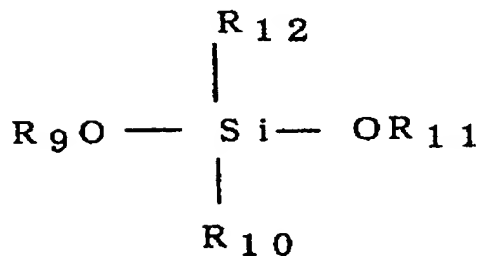
、アルケニル基又はフェニル基である)

【請求項7】前記アルコキシシラン系コート液として、前記主成分に加え、前記式2で示される化合物及び前記式3で示される化合物を含むコート液を使用して表面形成されたことを特徴とする請求項1のコート素材。

【式2】



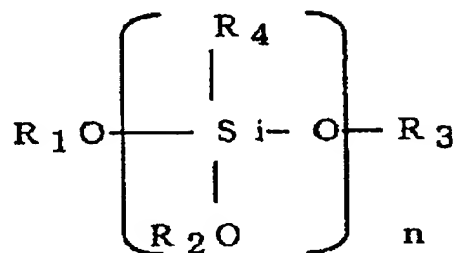
【式3】



(式2において、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 及び $\text{R}_7$ は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_5\text{O}$ 、 $\text{R}_6\text{O}$ 及び $\text{R}_7\text{O}$ と $\text{Si}$ との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_8$ は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基であり、式3において、 $\text{R}_9$ 及び $\text{R}_{11}$ は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_9\text{O}$ 及び $\text{R}_{11}\text{O}$ と $\text{Si}$ との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_{10}$ 及び $\text{R}_{12}$ は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基である)

【請求項 8】繊維素材に適度な強度と良好な光透過性及び撥水性を付与するためのシラン系コート液であって、式 1 で示される主成分化合物と、その硬化・固化のための触媒とを含む、コート液。

【式 1】



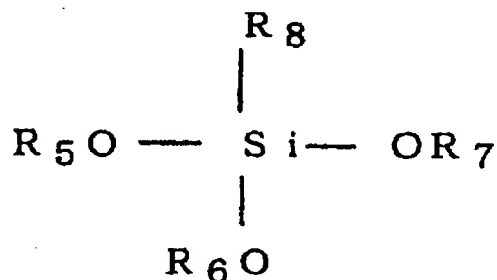
(式 1 において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、それぞれ同一又は異なっても良い、水素又は炭素数が 1～4 のアルキル基である)

【請求項 9】前記シラン系コート液を硬化・固化させる触媒は、加水分解可能な有機金属化合物であることを特徴とする、請求項 8 のコート液。

【請求項 10】前記加水分解可能な有機金属化合物は、チタン、ジルコン、アルミ及びスズから成る群から選ばれる一種以上の有機金属化合物であることを特徴とする、請求項 9 のコート液。

【請求項 11】前記シラン系コート液は、前記主成分に加え、3 個の加水分解可能な置換基と 1 個は加水分解不可能な置換基を有する、式 2 で示される化合物を含むことを特徴とする、請求項 8 のコート液。

【式 2】

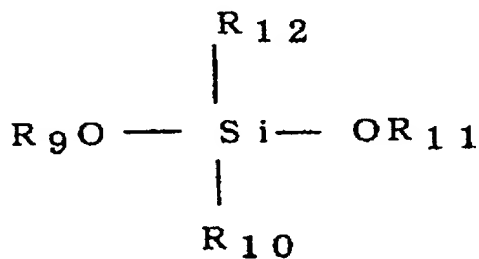


(式 2 において、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  及び  $\text{R}_7$  は、それぞれ同一又は異なっても良く

、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $R_5O$ 、 $R_6O$ 及び $R_7O$ と $Si$ との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $R_8$ は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルケニル基又はフェニル基である)

【請求項 1 2】前記シラン系コート液は、前記主成分に加え、2 個の加水分解可能な置換基と 2 個の加水分解可能な置換基を有する、式 3 で示される化合物を含むことを特徴とする、請求項 8 のコート液。

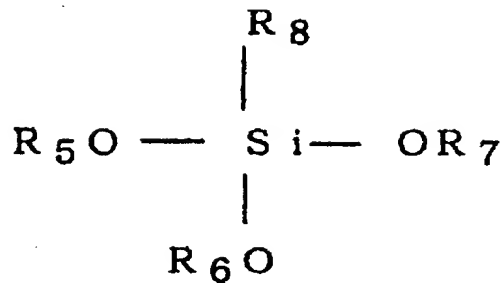
【式 3】



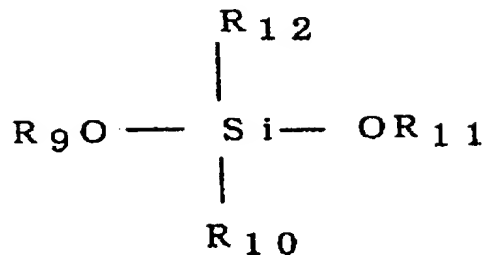
(式 3 において、 $R_9$  及び  $R_{11}$  は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $R_9O$  及び  $R_{11}O$  と  $Si$  との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $R_{10}$  及び  $R_{12}$  は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基である)

【請求項 1 3】前記アルコキシシラン系コート液は、前記主成分に加え、前記式 2 で示される化合物及び前記式 3 で示される化合物を含むことを特徴とする、請求項 8 のコート液。

## 【式2】



## 【式3】



(式2において、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 及び $\text{R}_7$ は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_5\text{O}$ 、 $\text{R}_6\text{O}$ 及び $\text{R}_7\text{O}$ と $\text{Si}$ との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_8$ は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基であり、式3において、 $\text{R}_9$ 及び $\text{R}_{11}$ は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_9\text{O}$ 及び $\text{R}_{11}\text{O}$ と $\text{Si}$ との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_{10}$ 及び $\text{R}_{12}$ は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基である)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、和紙や洋紙等の紙素材又は不織布や布等の布素材（以下これらを包



括的に、繊維素材という) に対し、適度な強度と良好な光透過性、そして良好な撥水性と柔軟性、更には難燃性を付与したコート素材と、それに使用するコート液に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

およそ紙素材は、パラフィン紙、セロファン紙等を除き、本質的には光透過性を有するものでなく、また、紙であるが故に、水に対しては弱いものである。すなわち、光透過性のある紙は、既に知られたものは撥水性に乏しい。紙に限らなければ光透過性、撥水性を有する材質はあるが、これは、例えば、プラスチック材、ビニル材をシート状に引き延ばして作製されたものである。

また、紙素材は、住宅建物用としても多く使用されており、例えば和室の開閉用間仕切りとしての障子戸には、障子用和紙、その他パルプにレーヨンやポリプロピレン等を所定の割合で配合して抄造したレーヨン障子紙、またこのレーヨン障子紙にプラスチックフィルムをラミネート加工した障子紙や、和紙の表面にアクリル素材や塩化ビニル素材をラミネート加工した障子紙が使用されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、パラフィン紙、セロファン紙等の光透過性の優れた紙は、およそ水に対する吸湿が高く、優れた強度を有するものでない。

また、光透過性が高く、かつ、撥水性にも優れたプラスチックシート、ビニルシート等は、紙に比べて高い光透過性と優れた撥水性を呈することはできるが、その製造は工場生産によるべきであり、簡単に身近にあるものを光透過性良くかつ撥水性に優れたものとすることはできなかった。

【0 0 0 4】

また、最近の住宅やホテル・旅館などの公共施設では、丈夫なレーヨン障子紙が用いられているが、この障子紙は静電気が生じ埃がつき易いという欠点がある。このレーヨン障子紙は比較的水に強いいため、濡れ雑巾等での拭き掃除は行えるが、洗うと水分を吸い込むため接着部分が剥がれてしまうといった課題があった。

## 【 0 0 0 5 】

上記の如き課題を解決するため、いわゆるゾルーゲル法を用いた、表面コーティングがなされている。ここで用いられるゾルーゲル液は、一般にはテトラアルコキシシランを主鎖とし、そこに撥水性を付与させる目的で有機性置換基を導入したものが用いられている。この場合、主鎖のテトラアルコキシシランは無機性が強いので、有機性置換基を導入するにはフェニルアルコキシシランを代表とする、いわゆるシランカップリング剤を用いる必要がある。しかし、いわゆる高価であり、加えてある程度の量を用いないと効果が現れないが、シランカップリング剤と主鎖であるテトラアルコキシシランでは加水分解速度が著しく異なる（テトラアルコキシシランの方が早い）ため、シランカップリング剤を多量に用いると、反応が不均一に起こり易くなり、得られるコーティング膜の強度が著しく低下するという課題がある。

## 【 0 0 0 6 】

この課題を改善する、ケイ素原子に直接有機性置換基を導入した、いわゆる有機・無機複合材料と言われるものが合成され使用されている。有機・無機複合材料によれば、上記の目的は十分に達成できるが、このものは合成は難しく、おのずから高価な材料になってしまうという課題があった。

## 【 0 0 0 7 】

本出願人もまた、上記の課題を改良する目的で、ゾルーゲル液の硬化に必要な触媒としてホウ素イオン及びハロゲンイオンを含む所定の配合溶液（コート液）を紙や不織布等に塗布することにより、かかる素材に良好な撥水性等を付与したコーティング紙等を提案した（特許第 3 0 2 0 9 3 4 号公報）。しかしこのコート紙等では、コート液中にハロゲンイオンが含まれるため、紙の中性化が生じ、必ずしも長期保存には適さないことが知見された。

## 【 0 0 0 8 】

また特許第 3 0 2 0 9 3 4 号に記載したコート紙等では、コート層はケイ素原子の 4 個の結合全てが硬いシロキサン結合のネットワークのみで形成されたものとなる。このコート紙等の表面はセラミックと同様に硬いが、同時に脆いものであり、紙等の柔軟性のある繊維素材をコートすると繊維素材の柔軟性が失われて

しまうという課題もあった。

【0009】

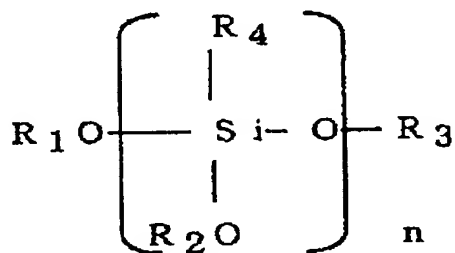
そこで本発明の目的は、繊維素材等に関するこのような性質に鑑み、身近に存在する和紙、洋紙、布等の繊維素材に処理することにより、適度な強度と良好な光透過性、更には良好な撥水性を付与したコート素材を提供すること、および、このコート材に使用するコート液を提供することにある。

【0010】

【課題を解決する手段】

前記目的を達成するために成された本願請求項1の発明は、繊維素材に、式1で示される化合物を主成分とするシラン系コート液を塗布し、触媒の作用で硬化・固化させて、表面形成されたことを特徴とするコート素材である。

【式1】



(式1において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は、それぞれ同一又は異なっても良い、水素又は炭素数が1～4のアルキル基である)

【0011】

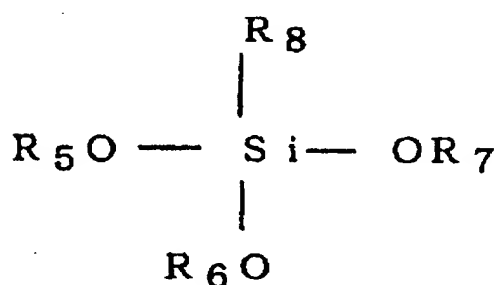
本願請求項2の発明は、前記請求項1の発明に係り、前記コート液の塗布に先立ち、前記繊維素材をアルコールに浸漬し、乾燥し、更に紫外線を照射して形成することを特徴とする請求項1のコート素材である。本願請求項3の発明は、前記請求項1の発明に係り、前記シラン系コート液を硬化・固化させる触媒として、加水分解可能な有機金属化合物を使用して形成されたことを特徴とする請求項1のコート素材である。本願請求項4の発明は、前記請求項3の発明に係り、前記加水分解可能な有機金属化合物として、チタン、ジルコン、アルミ及びスズから成る群から選ばれる一種以上の有機金属化合物を使用して形成されたことを特

徴とする請求項 3 のコート素材である。

【 0 0 1 2 】

本願請求項 5 の発明は、前記請求項 1 の発明に係り、前記シラン系コート液として、前記主成分に加え、3 個の加水分解可能な置換基と 1 個は加水分解不可能な置換基を有する、式 2 で示される化合物を含むコート液を使用して形成されたことを特徴とする請求項 1 のコート素材である。

【式 2】

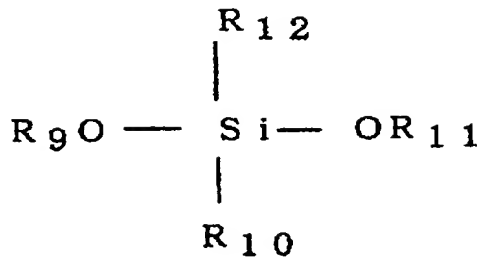


(式 2 において、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  及び  $\text{R}_7$  は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_5\text{O}$ 、 $\text{R}_6\text{O}$  及び  $\text{R}_7\text{O}$  と  $\text{Si}$  との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_8$  は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでも良い、アルケニル基又はフェニル基である)

【 0 0 1 3 】

本願請求項 6 の発明は、前記請求項 1 の発明に係り、前記シラン系コート液として、前記主成分に加え、2 個の加水分解可能な置換基と 2 個の加水分解可能な置換基を有する、式 3 で示される化合物を含むコート液を使用して表面形成されたことを特徴とする請求項 1 のコート素材である。

## 【式 3】

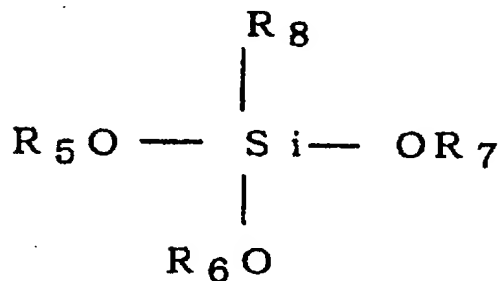


(式 3 において、 $\text{R}_9$  及び  $\text{R}_{11}$  は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_9\text{O}$  及び  $\text{R}_{11}\text{O}$  と  $\text{Si}$  との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_{10}$  及び  $\text{R}_{12}$  は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基である)

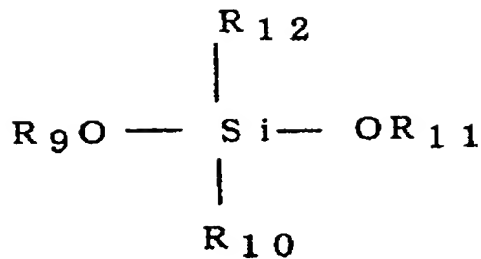
## 【0014】

そして、本願請求項 7 の発明は、前記シラン系コート液として、前記主成分に加え、前記式 2 で示される化合物及び前記式 3 で示される化合物を含むコート液を使用して形成されたことを特徴とする請求項 1 のコート素材である。

## 【式 2】



## 【式 3】



(式 2 において、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  及び  $\text{R}_7$  は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_5\text{O}$ 、 $\text{R}_6\text{O}$  及び  $\text{R}_7\text{O}$  と  $\text{Si}$  との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_8$  は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基であり、式 3 において、 $\text{R}_9$  及び  $\text{R}_{11}$  は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素、アルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $\text{R}_9\text{O}$  及び  $\text{R}_{11}\text{O}$  と  $\text{Si}$  との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $\text{R}_{10}$  及び  $\text{R}_{12}$  は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、アルキル基、アルケニル基又はフェニル基である)

また、本願請求項 8 の発明は、繊維素材に適度な強度と良好な光透過性及び撥水性を付与するためのシラン系コート液であって、前記式 1 で示される主成分化合物と、その硬化・固化のための触媒とを含む、コート液である。本願請求項 9 の発明は、前記請求項 8 の発明に係り、前記シラン系コート液を硬化・固化させる触媒は、加水分解可能な有機金属化合物であることを特徴とする。本願請求項 10 の発明は、請求項 9 の発明に係り、前記加水分解可能な有機金属化合物は、チタン、ジルコン、アルミ及びスズから成る群から選ばれる一種以上の有機金属化合物であることを特徴とする。

## 【0015】

本願請求項 11 の発明は、前記請求項 8 の発明に係り、前記シラン系コート液は、前記主成分に加え、3 個の加水分解可能な置換基と 1 個は加水分解不可能な置換基を有する、式 2 で示される化合物を含むことを特徴とする。本願請求項 1

2の発明は、前記請求項8の発明に係り、前記シラン系コート液は、前記主成分に加え、2個の加水分解可能な置換基と2個の加水分解不可能な置換基を有する、式3で示される化合物を含むことを特徴とする。

## 【0016】

そして本願請求項13の発明は、前記請求項8の発明に係り、前記シラン系コート液は、前記主成分に加え、前記式2で示される化合物及び前記式3で示される化合物を含むことを特徴とする。以下、本発明を詳細に説明する。

本願発明では、式1に示した通り、ケイ素原子の4個の置換基のうち、1個が加水分解不可能な置換基で置換されたものを繰り返し単位として含む化合物によって繊維素材をコートすることにより、従来技術に見られる課題を解決したものである。式1の化合物は、従来使用されている化合物と比較して、隣接するケイ素原子との間で、強固なシロキサン結合の数が1つ足りないが、その分未反応な結合が、いわば「宙ぶらりん」の形で残るため、コート膜の柔軟性を維持でき、そして結果的にはコート素材の柔軟性を維持できるのである。

## 【0017】

また、式1中の $R_4$ は、式1の化合物がその後の加水分解・重縮合反応を受けても、加水分解されないため、製造されるコート膜に有機性を与え、そして結果的にはコート素材に有機性、即ち撥水性を与えることになる。

## 【0018】

以上のように、安価であるがしかし無機性が強いテトラアルコキシシランと比較しても、式1の化合物を得るための原料（単量体）は同程度の安さで購入できる。したがって、式1の化合物を用いることにより、あえて高価ないわゆるシランカップリングを併用しなくとも、十分に有機性を持ち、かつ十分な強度を持った膜を有するコート素材を製造することができる。このように、本願発明は、前記目的を達成するため、式1で示される化合物を使用することに特徴を有する。

## 【0019】

本願発明では、和紙や洋紙等の紙素材又は不織布や布等の布素材に代表される繊維素材に、式1で示される化合物を主成分とするコート液を塗布し、触媒の作用でこれを硬化・固化させるものである。式1における $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、

それぞれ同一又は異なっても良い、水素又は炭素数が1～4のアルキル基であり、 $n$ は2～10であることが好ましい。

#### 【0020】

かかる化合物は、単量体（例えば、メチルトリメトキシシラン）を縮合することにより得ることが出来る。主鎖の繰り返しが $n=2\sim10$ であるのは、 $n=1$ 、即ち単量体を用いると、ポリマー化に時間が掛かり、短時間で十分な強度を持ったコート膜を製造することが困難となるからである。しかしながら、 $n$ が11以上となると、逆に、繊維素材に塗布した時に、繊維素材上でのポリマー化のためのアルコキシ基等の数が不足して、十分な強度を持ったコート膜を製造することが困難になる。したがって、本願発明においては好ましいのは、 $n=2\sim10$ 、中でも $n=2\sim8$ の縮合体である。

#### 【0021】

なお、一般に単量体から式1のような縮合体を合成する場合、その重合度を正確に制御することは、技術的にいって、事実上不可能である。したがって、本願発明で $n=2\sim10$ 、好ましくは $n=2\sim8$ のものを使用するとの意味は、重合度の分布から見て、主として $n$ が2～10、好ましくは主として2～8のものが含まれているようなコート液を使用することに他ならず、例えば $n$ が11以上である化合物が含まれていたとしても、差し支えない。

#### 【0022】

式1で示される化合物としては、具体的に、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン等の縮合体を例示できる。なお、式1の化合物は、かかる単量体の1種類のみを縮合したものであっても、また上記例示した単量体の2種類以上を縮合したものであっても良い。

#### 【0023】

なお、式1の化合物における加水分解不可能な置換基( $R_4$ )の第一義的な役割は、コート膜に柔軟性を与えることにあるが、同時にコート膜に撥水性を付与



するのであれば、 $R_4$  はアルキル基とする。一般に有機性置換基は、炭素数が増える程、有機性すなわち撥水性が増加するが、炭素数があまり大きくなると、立体障害によりコート膜内に歪が生じて膜の強度低下の原因となる。したがって、アルキル基の炭素数や式 1 の化合物（縮合体）を構成する各単量体の種類・量は、本願明細書の実施例などを参照しつつ、予備的な製造試験を行う等して決定することが好ましい。もっとも、コート膜への撥水性の付与は、後述する式 2 又は式 3 の化合物を添加することによっても達成可能であるため、式 1 の化合物における  $R_4$  をアルキル基とすることが必須というわけではない。

## 【 0 0 2 4 】

式 1 で示される化合物を硬化・固化させる触媒としては、一般に用いられている触媒が特別の制限なしに使用可能である。例えば酸触媒であれば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ギ酸又は酢酸等を例示できる。塩基触媒であれば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化 2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミン等が例示できる。これら通常の触媒を用いる場合は、式 1 の化合物を硬化・固化させるため、反応水を共存させる。

## 【 0 0 2 5 】

本願発明が提供するコート液は、このように、式 1 の化合物、触媒及び反応水を含むものである。通常使用する場合には特に問題は生じないが、これを長期保存する場合、反応水によってコート液がゲル化し易い、という課題を生じる。これを解決するためには、上記したような通常の触媒ではなく、触媒として加水分解可能な有機金属化合物を用いると良い。加水分解可能な有機金属化合物を使用すれば、反応水を共存させる必要はなくなり、長期保存安定性のため好ましくなる。

## 【 0 0 2 6 】

有機金属化合物を式 1 の化合物と混合してコート液とし、これを紙等の繊維素材に塗布すると、紙上の水分又は空気中の水分（湿気）を吸い、有機金属化合物が自ら加水分解するが、この時、式 1 の化合物とネットワークを形成し、式 1 の化合物を硬化・固化する。本願発明において好ましく用いられる有機金属化合物

としては、例えばチタン、ジルコン、アルミ又はスズを含むものを例示できる。より具体的には、テトラプロポキシチタネート、テトラブトキシチタネート、テトラプロポキシジルコネート、テトラブトキシジルコネート、トリプロポキシアルミネート、アルミニウムアセチルアセトナート、ジブチルスズジアセテート又はジブチルスズジラウレート等を例示できる。

## 【 0 0 2 7 】

また本願発明のコート液には、式 1 の化合物、触媒、そして場合により必要となる反応水を均一に混合させるため、有機溶剤を添加することが出来る。この目的で使用される有機溶剤としては、アルコール類を例示できる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール又はヘキサノール等を例示できる。また、その添加量を制御することによって、コート液の粘度や乾燥速度の調整も可能である。

## 【 0 0 2 8 】

このような調整の目的では、特に、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール類、メトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、プロポキシプロパノール又はブトキシプロパノール等のセルソルブ類等の粘度や沸点の高い有機溶剤を単独又は二種以上混合して使用することが好ましい。むろん、上記粘度や沸点の高い有機溶媒の 1 種以上と共に、上記アルコール類を同時に添加しても良い。なおコート液の粘度や乾燥速度の調整を目的とする場合は、前記有機溶媒のみならず、界面活性剤によっても同様の効果を達成することができる。

## 【 0 0 2 9 】

特に、前記したグリコール類やセルソルブ類は、その分子内に水酸基を有しているため、式 1 の化合物の縮合反応によって形成されるシロキサン結合のネットワーク内に導入される事がある。グリコール類やセルソルブ類は有機性を有しているため、これが導入される事により、得られるコート膜の有機性が増す、即ちコート素材の有機性が増すことになる。

## 【0030】

本願発明によるコート素材の製造方法では、まず、任意の繊維素材を、任意の寸法・形状に切断、加工し、これに前記した本願発明のコート液を塗布する。具体的な塗布の方法は、特に制限されないが、例えば、コート液に繊維素材を浸漬したり、コート液を繊維素材に塗りつけたり、或いはコート液を繊維素材に吹き付けたりすることにより行い得る。

## 【0031】

本願発明では、例えば樹皮の繊維を漉いて乾燥したもの、手漉きによる高級和紙、機械漉きされた普通和紙、洋紙又は友禅紙等、不敷布を用いた繊維、通常の布等を繊維素材として、コート素材を製造することができる。なお、繊維素材に対しては、コート液の塗布に先立ち、所定の前処理を施しておくことで、繊維素材表面とコート膜との間の結合を、当該前処理を施さないものと比べて強化することができる。

## 【0032】

この前処理の一例として、例えば、繊維素材を98%程度の高純度のイソプロピルアルコールに30分程度浸漬し、その後、100℃程度の高温下に放置し、完全に乾燥させ、その後に30分間程度紫外線を照射する前処理が例示できる。

上記のように、所定の前処理を施した、又は施していない繊維素材に、コート液を塗布すると、式1の化合物が加水分解し、下記反応式1の(1)～(3)に示した反応を経て、シロキサン結合(Si-O-Si)が生成する。

## 【0033】

反応式1；



## 【0034】

このようにして生成したシロキサン結合(Si-O-Si)内のSi-Oの結合エネルギーは106 kcal/molである。一方、有機化合物の典型的な結合であるC-C結合の結合エネルギーは82.6 kcal/molである。したが

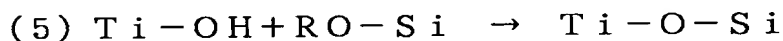
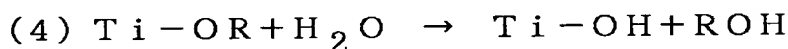
って、式 1 の化合物が加水分解することによって生成する、シロキサン結合を有するガラス質のコート膜は、有機化合物に比べ、はるかに熱的安定な結合を有していることが分かる。この熱的安定な結合により、本願発明により形成されるコート膜は耐熱性・耐摩耗性に優れたものとなり、その結果、耐熱性・耐摩耗性に優れたコート素材の製造が可能となる。

## 【 0 0 3 5 】

また、本願発明のコート液が、触媒として前記した有機金属化合物（例えばテトラブトキシチタニウム等）を含む場合は、コート液中に反応水が含まれなくとも、上記の反応式 1 における（1）～（3）の反応が進行するのであるが、この場合の反応は、詳しくは下記反応式 2 における（4）及び（5）のようになる。

## 【 0 0 3 6 】

反応式 2 ；



## 【 0 0 3 7 】

上記のように、Ti-O 結合がコート膜内に導入されることにより、シロキサン結合のみのコート膜に比べ、更に耐熱性及び耐摩耗性を向上することができる。このように、触媒として有機金属化合物を使用すると、反応水を共存させる必要が無いばかりでなく、コート膜の耐熱性・耐摩耗性を更に向上させ、そして結果的にはコート素材の耐熱性・耐摩耗性をよりいっそう強いものとするのである。

## 【 0 0 3 8 】

本願発明では、式 1 の化合物に加え、式 2 の化合物を含むコート液を使用することにより、これを使用せずに製造したコート素材に比べて、式 2 の化合物が有する有機性等の性質を新たに付与したり、又は、有機性等の性質を増加することが可能である。かかる目的で加えられる式 2 の化合物は、4 個の置換基のうち、3 個が加水分解可能な置換基であり、残り 1 個が加水分解不可能な置換基から成り立つ化合物である。

## 【 0 0 3 9 】

式2において、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素若しくは炭素数1～10のアルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $R_5O$ 、 $R_6O$ 及び $R_7O$ とSiとの結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $R_8$ は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基又はフェニル基である。

## 【0040】

式2で示される化合物としては、具体的に、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、-(メタクリロキシプロピル)トリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ メトキシエトキシ)シラン等や、これらの2～10分子程度の縮合体を例示できる。

## 【0041】

なお、式2の化合物は、かかる単量体の2種以上であっても良い。式2の化合物として、2分子以上の縮合体を使用する場合には、かかる単量体の2種以上を縮合したものであっても良い。

## 【0042】

また本願発明では、式1の化合物を含むコート液に加え、又は、式1の化合物及び式2の化合物の両方を含むコート液に加え、更に式3の化合物を添加したコート液を使用することによって、これを使用せずに製造したコート素材に比べて、式3の化合物が有する有機性等の性質を新たに付与したり、又は、有機性等の性質を増加することが可能である。

## 【0043】

式3の化合物は、4個の置換基のうち、2個が加水分解可能な置換基であり、他の2個が加水分解不可能な置換基から成り立つ化合物である。式3において、 $R_9$ 及び $R_{11}$ は、それぞれ同一又は異なっても良く、水素若しくは炭素数

1～10のアルキル基又はアルケニル基からなるモノマーであり、 $R_9O$ 及び $R_{11}O$ とSiとの結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 $R_{10}$ 及び $R_{12}$ は、その分子内にエポキシ基又はグリシジル基を含んでいても良い、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基又はフェニル基である。

## 【0044】

式3で示される化合物としては、具体的に、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等や、これらの2～10分子程度の縮合体を例示できる。なお、式3の化合物は、かかる単量体の2種以上であっても良く、また更に2分子以上の縮合体を使用する場合にも、かかる単量体の2種以上の縮合体であっても良い。

## 【0045】

上記したような、式2の化合物又は式3の化合物のいずれかをコート液に添加することで、コート膜の有機性を増加できるが、式2及び式3の化合物の両者をコート液に添加すれば、コート膜の有機性を更に向上させ、結果的にコート素材の撥水性等を更に向上できる。

## 【0046】

式2の化合物及び／又は式3の化合物は、コート液の主成分である、前記式1で示される化合物に対し、一般的には総量が50%を超えない範囲にてコート液に添加することが好ましい。両者の合計添加量がこの範囲を越えると、コート液を繊維素材に塗布した時に、主成分である式1の化合物との間でうまく結合せず、コート膜の強度が不十分となる可能性があるからである。したがって、実際に式2の化合物及び／又は式3の化合物を添加する場合には、添加量に依存してコート膜の強度が低下することを想定し、本願明細書の実施例を参照しつつ、予備的な製造試験を行う等し、目的を達成し得る添加量の範囲を明らかにしたうえで、添加を最小限に抑えるようにすることが好ましい。

## 【0047】

なお、式2の化合物及び式3の化合物における加水分解不可能な置換基( $R_8$

、 $R_{10}$ 、 $R_{12}$ ）の第一義的な役割は、コート膜に柔軟性を与えることにあるが、これらはアルキル基等の有機性置換であるため、同時にコート膜に撥水性を付与する役割をも果たす。一般に有機性置換基は、炭素数が増える程、有機性すなわち撥水性が増加するが、炭素数があまり大きくなると、立体障害によりコート膜内に歪が生じて膜の強度低下の原因となる。したがって、有機性置換基の炭素数や式 2 及び／又は式 3 の化合物（縮合体）を構成する各単量体の種類・量は、本願明細書の実施例などを参照しつつ、予備的な製造試験を行う等して決定することが好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

耐熱性・耐摩耗性の強いシロキサン結合は、一方でいわゆる「硬い」結合でもある。この「硬さ」のため、紙等の繊維素材に塗布すると、該素材に耐摩耗性を付与できるわけである。しかし、紙等の繊維素材は柔軟性を有することが特徴であり、コート素材には、時としてその素材である紙等と同様な柔軟性が求められる。

## 【 0 0 4 9 】

従来から一般に用いられているゾル・ゲルコート液は、出発原料にテトラアルコキシシラン（ $Si(OR)_4$ ）やそのオリゴマー体が用いられる。このものを完全に加水分解反応（前記反応式 1 における（1）～（3））させてコート膜を形成させると、ケイ素原子の 4 個の結合全てが硬いシロキサン結合のネットワークを形成し、セラミックと同様に硬いが、しかし、柔軟性に欠けた脆い膜となってしまうため、紙等の柔軟性を生かしたコート素材を製造することは事実上不可能であった。

## 【 0 0 5 0 】

しかしながら本願発明は、ケイ素原子の 4 個の置換基のうち、1 個が加水分解されない式 1 の化合物をコート液の主成分に用いることで、この課題を解決したものである。また本願発明では、加水分解されない置換基をそれぞれ 1 個又は 2 個有する式 2 の化合物と式 3 の化合物をコート液に添加することにより、更に柔軟性等を増すことが可能となる。

## 【 0 0 5 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本願発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、実施例はあくまで一例であって、本願発明を限定するものではない。

実施例 1 アルコキシシラン縮合体の製造

以下のようにして、メチルトリメトキシシラン縮合体 (MTM)、エチルトリメトキシシラン縮合体 (ETM) 及びメチルトリエトキシシラン縮合体 (MTE) を合成した。

【0052】

(1) MTMの合成

500ml三つ口フラスコに、メチルトリメトキシシラン181g、メタノール50g及び純水18gを加え十分に攪拌した。さらに61%硝酸2gを加え攪拌しながら3時間加熱・環流させ、反応終了後、加熱しながら反応容器内を減圧にしメタノールを除去した。このようにして得られたMTMは、ガスクロマトグラフィー分析により3～4量体を中心であった。

【0053】

(2) ETMの合成

500ml三つ口フラスコに、エチルトリメトキシシラン200g、メタノール50g及び純水18gを加え十分に攪拌した。さらに61%硝酸2gを加え攪拌しながら7時間加熱・環流させ、反応終了後、加熱しながら反応容器内を減圧にしメタノールを除去した。このようにして得られたETMは、ガスクロマトグラフィー分析により3～4量体を中心であった。

【0054】

(3) MTEの合成

500ml三つ口フラスコに、メチルトリエトキシシラン273g、エタノール50g及び純水18gを加え十分に攪拌した。さらに61%硝酸2gを加え攪拌しながら12時間加熱・環流させ、反応終了後、加熱しながら反応容器内を減圧にしメタノールを除去した。このようにして得られたMTEは、ガスクロマトグラフィー分析により3～4量体を中心であった。

【0055】



## 実施例 2 コート液の調製とコート素材の製造

### (1) コート液の調製

実施例 1 で合成したアルコキシシラン縮合体を用い、これらを主成分として含む、表 1 に示した本願発明のコート液 1 7 種類（以下、表 1 で付した番号を引用し、本願コート液 1 ～ 1 7 等という）を調製した。また比較のため、表 2 に示したように、メチルメトキシシラン単量体を主成分として含むコート液 4 種類（以下、表 2 で付した番号を用い、比較コート液 1 ～ 1 2 等という）を調製した。

【 0 0 5 6 】

### (2) コート素材の製造

本願出願人は、平成 1 2 年 6 月 2 1 日に本願出願人会社の実験室（室温 2 5 ℃、湿度 7 0 %）において、上記（1）の、合計 2 9 種類のコート液を繊維素材に塗布して、コート素材を製造した。まず、繊維素材として友禅紙（和紙に模様を施したもの）を複数用意し、この友禅紙を各コート液に 3 0 秒間浸漬した。その後、友禅紙が熱変形されるのを防ぐため、最初 6 0 ℃から乾燥を始め、徐々に温度を上げ、最終的に、1 0 0 ℃まで温度を上げて、該友禅紙を完全に乾燥し、本願発明のコート素材（友禅紙）を製造した。

【 0 0 5 7 】

## 実施例 3 コート素材（友禅紙）の評価

実施例 2 に引き続き、製造したコート素材について、以下のような光透過性、機械的強度、撥水性及び難燃性に関する評価実験を行った。表 1 及び表 2 には、各評価結果を総合的に勘案し、二重丸、丸、三角そしてバツにて結果を示したが、二重丸は非常に優れていたことを、丸は優れていたことを、三角はやや劣っていたことを、そしてバツは非常に劣っていたことをそれぞれ示すものである。また表 1、表 2 の本願コート液 5 と特許第 3 0 2 0 9 3 4 号の比較コート液を用いて製造したコート素材については、各評価結果それぞれについて、より優れたものを二重丸、劣ったものを丸として表 3 に示した。

【 0 0 5 8 】

そして水平燃焼試験に関しては、本願コート液 5 を用いて製造したコート素材に関する詳細な結果を表 4 に示した。

特2000-242269

【0059】

【表1】

コティンガ液	化合物 1		化合物 2/3		溶剤		触媒		結果
	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	
1	MTM	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	○
2	MTM	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	○
3	MTM	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
4	MTM	14.0	アジリドキチン トリメチルシラン	5.0	イソデカリン	2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
5	MTM	14.0	フェニルトリメチルシラン	5.0	イソデカリン	2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
6	ETM	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	○
7	ETM	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	○
8	ETM	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
9	ETM	14.0	アジリドキチン トリメチルシラン	5.0	イソデカリン	2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
10	ETM	14.0	フェニルトリメチルシラン	5.0	イソデカリン	2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
11	MTE	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	○
12	MTE	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	○
13	MTE	19.0	-	-	イソデカリン エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
14	MTE	14.0	アジリドキチン トリメチルシラン	5.0	イソデカリン	2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
15	MTE	14.0	フェニルトリメチルシラン	5.0	イソデカリン	2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
16	MTM	14.0	ジメチルジメチルシラン	5.0	イソデカリン	2.0	ジブチルジシラン	0.8	◎
17	MTM	14.0	純水	5.0	イソデカリン	10.0	6.1% 硝酸	0.1	○

特2000-242269

【0060】

【表2】

ジ・イソ液	化合物 1		化合物 2		溶剤		触媒		結果
	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	
1	アクリル酸 メタクリル酸	21.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	△
2	アクリル酸 メタクリル酸	21.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	△
3	アクリル酸 メタクリル酸	21.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	△
4	アクリル酸 メタクリル酸	15.0	γ-ブチロラクトン	5.0	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	△
5	MS-51	19.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	△
6	MS-51	19.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	X
7	MS-51	19.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	X
8	MS-51	14.0	γ-ブチロラクトン	5.0	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	X
9	ES-40	19.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	X
10	ES-40	19.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	テトラブチルジシラン	0.8	X
11	ES-40	19.0	-	-	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	X
12	ES-40	14.0	γ-ブチロラクトン	5.0	イソブチルアルコール エチルアルコール	2.0 2.0	ジブチルジシラン	0.8	X

ここで、MS-51 はテトラメトキシシランのオリゴマー体（平均重合度 3～4）を示し、ES-40 はテトラエトキシシランのオリゴマー体（平均重合度 4～5）を示す。

【 0 0 6 1 】

【表 3】

コーティング液	撥水性	光透過性	難燃性	結果
本願コート液 5	◎	◎	◎	◎
比較コート液 (特許第 3020934 号)	○	○	◎	○

【 0 0 6 2 】

【表 4】

水平燃焼試験結果

	100mmまでの秒数			燃焼速度 (mm/分)
	20	21	20	
ブランク	20	21	20	2 1 5.8
7.5 g/m <sup>2</sup>	38	40	37	1 1 2.8
15 g/m <sup>2</sup>	56	54	50	8 1.1

【 0 0 6 3 】

## (1) 光透過性の評価

光透過性の評価に際しては、実施例 2 で用いた友禅紙の他に、和紙に揉み処理を行った揉み紙、和紙に水滴を落として模様をつけた落水紙、木屑を集めて紙にした木屑紙、段ボールからなる板紙を用いてコート素材を製造し、評価に供した。

【 0 0 6 4 】

評価は、製造した各コート素材を、その下方からライトボックスで照らしつつ、肉眼で観察し、光沢、呈色具合、透明性等を評価した。その結果、本願コート液で友禅紙から製造したコート素材は、コート液自体が無色透明であるため、表面は光沢のある半透明で、素材である友禅紙の色彩が色濃く成り、友禅紙における白色の部分は、白色のまま光沢半透明を呈した。一方、比較コート液では、コート液自体が黄色を呈していたため、友禅紙の白色部分は、若干黄ばみのある光沢半透明であった。

【 0 0 6 5 】

本願コート液を用いて揉み紙から製造したコート素材では、全体として光沢のある半透明となった。落水紙から製造したコート素材でも、揉み紙と同様、白色

の部分は白色のまま光沢半透明を呈した。また木屑紙及び板紙から製造したコート素材でも、全体として半透明かつ光沢が増し、更には色彩が全体として色濃くなった。

本評価結果から、本願のコート液を用いて製造されたコート素材では、光沢のある半透明性が付与され、しかも、その色彩が全体として色濃くなることが認められた。

#### 【 0 0 6 6 】

##### (2) 機械的強度の評価

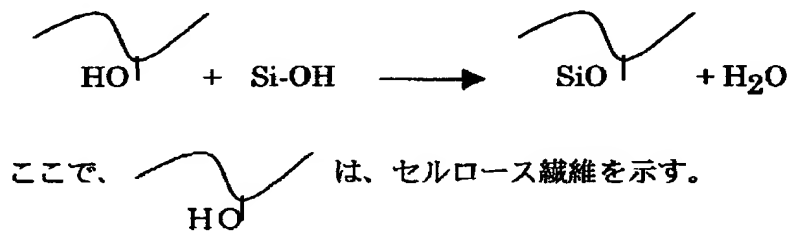
光透過性の評価を行った、揉み紙から製造したコート素材について、これを手で折ったときに、コート膜の脱離が生じるか否かを肉眼で観察し、各コート膜の硬度（機械的強度）を評価した。比較コート液を用いて製造したコート素材の場合、いずれも、揉み紙を折った場合に、表面のコート膜が剥がれ落ちた。一方、本願コート液を用いて製造したコート素材の場合には、紙を折った場合にも、表面が剥がれ落ちる事態は生じなかった。

#### 【 0 0 6 7 】

以上の結果は、比較コート液により形成されたコート膜では、柔軟性が低いためにその脱離が生じたが、本願コート液により形成されたコート膜では前記に比べてはるかに柔軟性が大きく、全体的に機械的強度が増していることを意味するものである。これは、コート液に含まれる主成分（式1の化合物）、添加したシラン化合物（式2及び又は式3の化合物）や触媒等が、揉み紙上で加水分解・重縮合し、ポリマー化してコート膜を形成する過程で、揉み紙の微細な部分へ入り込み、紙繊維と物理的に結合して機械的に絡み合ったり、有機部分どうしで疎水的に結合したり、また、紙の主成分であるセルロースの水酸基とシラン化合物が化学的に結合したために、機械的強度が増したと推定される。セルロースの水酸基とシラン化合物の化学的な反応は、次の模式図のようなものと推定される。

#### 【 0 0 6 8 】

【式 4】



【0 0 6 9】

(3) 撥水性の評価

撥水性の評価は、「紙およびいた紙のはっ水度試験方法 (J I S - P 8 1 3 7 )」に基づいて行った。まず、J I S P 8 1 1 0 (試験用紙採取方法) に、友禅紙から製造されたコート素材から、折り目、しわ、すきむらなどのない長さ 3 0 0 m m 以上、幅 2 0 0 m m の試験片を採取し、これを J I S P 8 1 1 1 (試験用紙の前処理) に示された条件によって前処理した。

【0 0 7 0】

図 1 に示した試験装置を用い、上記試験片を平滑かつ平らに固定できる 3 5 0 m m 、横 2 0 0 m m 、斜度 4 5 度にした試験片取り付け面 2 に取り付け、温度  $20 \pm 1$  °C の蒸留水を入れたビュレット 3 の先端を、試験片から垂直方向に 1 0 m m 離し、水滴が前記試験片 1 の上を流下できる長さが、約 3 0 0 m m になるように調整し、前記ビュレット 3 から水滴を一滴滴下し、流下の後を観察した。この結果、本願コート液を用いて製造されたコート素材では、水滴はいずれも完全に転がり落ち、撥水度として R 1 0 と判定された。一方、比較コート液を用いて製造されたコート素材では、撥水度としては R 1 0 と判定されたが、小さな粒径の水滴でもより滑らかに滑り落ちることから、本願コート液を用いて製造したものの方が優れていると判断した。

【0 0 7 1】

(4) 難燃性の評価

(a) 水平燃焼試験

本願発明によって製造されるコート素材は、ステンドグラス、電気スタンド等



のカバー、シェード、外壁保護材、室内装飾用の壁紙、障子紙等、建築資材としての用途を有するものである。そこで、建築資材に求められる難燃性を有するか否かの評価を行った。この難燃性評価では、UL規格（米国火災保険委員会が運営する保険試験所（Underwriter's laboratories）が制定した、火災予防、電気安全、盗難防止等に関する標準規格で、このUL標準に適合した製品にはUL承認ラベルが与えられる）に準拠し、その水平燃焼試験と垂直燃焼試験を、以下の方法により行った。

#### 【0072】

この燃焼試験を行うにあたっては、前記実施例2に示した方法において、友禅紙1m<sup>2</sup>当たり7.5gの各コート液を浸漬した「7.5g/m<sup>2</sup>」と、友禅紙1m<sup>2</sup>当たり15gの各コート液を浸漬した「15g/m<sup>2</sup>」とを製造し、これらを長さ125±5mm、幅13.0±0.3mm、厚さ約0.18mmにカットして試験片とした。またいずれのコート液にも浸漬していない友禅紙を同寸にカットし、「ブランク」試験片とした。そして各試験片を、前処理として、温度23±2℃、湿度50±5%以下で48時間放置した。

#### 【0073】

通風のないチェンバー、エンクロージャー、実験室用フードと、長さ100±10mm、内径9.5±0.3mmのバーナーに工業用グレードのメタノールガス（最低純度98%）が供給され、レギュレーター、流量計を備えて供給できるものと、時計装置（精度1秒）、0.01mmまでの精度を有するマノメーターと、試験片を支持するクランプ等を有するリングスタンドとを用意し、水平燃焼試験（UL規格94HB準拠）では、まず、用意した各試験片の着火端からそれぞれ25mm、100mmの位置に線を入れた。

#### 【0074】

次に、リングスタンドの所定高さ位置に、大きさ125mm×125mmの20メッシュ金網を、面を水平方向にして配置し、この金網の上方に所定間隔を置いた高さ位置に、試験片の長尺方向着火端の他端をクランプで支持した。試験片から離れた位置でバーナーに点火し、黄色炎が無く、炎の高さが20±1mmとなるようにガス流量等を調節した後、バーナーの炎の位置が、試験片の一端か

ら $6 \pm 1$  mmの位置まであたるようにして30秒接炎した。

試験片の燃焼が30秒以内に25 mm位置の線に達した場合は、バーナーを遠ざけ、燃え続けるときには、試験片の25 mm位置の線から100 mm位置の線までの水平方向の燃焼時間を3回に渡って測定した。

#### 【0075】

以上のようにして難燃性を評価したところ、本願コート液を用いて製造したコート素材では、比較コート液を用いて製造したコート素材と比較して、水平燃焼試験において良好な結果を示した。測定結果のうち、本願コート液5（表4のデータのうち、どのデータが本願のものかお示し下さい。）を用いて製造したコート素材についての水平燃焼試験の測定結果（詳細）は、表4に示した通りである。表4において、各試験片の測定は、「100 mmまでの秒数」とは、接炎後、炎が100 mmの線の位置に達した時間（第1回から第3回目までの、3度の測定時間）であり、「燃焼速度」とは該測定時間の平均値から算出される速度（mm/分）である。ただし、炎が100 mmの線の位置まで達しないで消えた場合は、その位置を100 mmに比例配分して算出した。

#### 【0076】

表4に示したように、水平燃焼試験の結果、3回の測定で「100 mmまでの秒数」が、「ブランク」試験片（この場合炎は73 mmで消えた）では、20秒、21秒、20秒であり、「 $7.5 \text{ g/m}^2$ 」試験片（この場合炎は72 mmで消えた）では、38秒、40秒、37秒であり、「 $15 \text{ g/m}^2$ 」試験片（この場合炎は72 mmで消えた）では、56秒、54秒、50秒であった。また、「燃焼速度」は、「ブランク」試験片では、 $215.8 \text{ mm/分}$ 、「 $7.5 \text{ g/m}^2$ 」試験片では、 $112.8 \text{ mm/分}$ 、「 $15 \text{ g/m}^2$ 」試験片では、 $81.1 \text{ mm/分}$ であった。

#### 【0077】

以上のように、「ブランク」試験片に比して、「 $7.5 \text{ g/m}^2$ 」試験片では、100 mmの位置までの燃焼に1.5倍以上の時間を要し、「 $15 \text{ g/m}^2$ 」試験片に至っては、2倍以上の時間を要する等、本願発明により製造されたコート素材の「燃焼速度」は、「 $7.5 \text{ g/m}^2$ 」試験片では「ブランク」試験片の

3/5以下、「 $15\text{ g/m}^2$ 」試験片では「ブランク」試験片の2/5以下と、極めて良好な評価結果が得られた。

【0078】

(b) 垂直燃焼試験

垂直燃焼試験（UL規格94V-0準拠）では、前記（a）で使用した試験片を使用した。まず、不燃材を塗布した「 $7.5\text{ g/m}^2$ 」試験片と、不燃材を塗布した「 $15\text{ g/m}^2$ 」試験片を用意し、試験片の長尺方向を垂直にして、その上部端を前記リングスタンドのクランプで支持した。炎の高さが $20 \pm 1\text{ mm}$ となるようにバーナーを調整した後、その炎の先端が試験片の下部端の縁の中心から $10\text{ mm}$ 下となるように置き、 $10$ 秒間接炎した。その後、試験片からバーナーを少なくとも $150\text{ mm}$ 遠ざけて、第1回目の残炎時間測定を行った。残炎が止んだ後、バーナーを下部端の縁の中心から $10\text{ mm}$ 下の位置に再び置き、 $10$ 秒間接炎し、試験片からバーナーを少なくとも $150\text{ mm}$ 遠ざけて、第2回目の残炎時間測定を行うとともに、この時の残煙時間を測定した。

【0079】

本願コート液を用いて製造したコート素材では、1回目、2回目の残炎時間も $10$ 秒以下であり、また、1回目と2回目の残炎時間を加算した時間は $50$ 秒以下で、2回目の残炎時間と残煙時間を加算した時間も $30$ 秒以下となり、比較コート液を用いて製造したコート素材と比較して、良好な結果を示した。

【0080】

(5) 評価結果

表1から、式1の化合物によってコート膜を形成させることにより、繊維素材である紙に、光透過性、撥水性、機械強度、難燃性等の種々の性質を付与するのに、非常に優れた成分であることが分かる。また、式1の化合物に加え、コート液に式2又は式3の化合物を添加したものでは、式1の化合物のみを含むコート液によるものに比べ、前記種々の性質が更に改善されることも分かる（本願コート液4、5、9、10、14～16）。

【0081】

表1と表2の比較、更には表3から、本願発明によって製造されるコート素材

が、従来知られたコート素材と比較して優位なものであることが分かる。なお、従来のコート液では、式 2 又は式 3 の化合物を添加しても、本願発明のコート液に添加した時のように、光透過性、撥水性、機械強度、難燃性等の種々の性質の改善が見られない。更には、式 1 の化合物の単量体では、本願発明によって達成される効果が得られないことも分かる。

表 4 からは、本願発明によって製造されるコート素材が、優秀な耐熱性を有し、優れた難燃性を備えることが分かる。

#### 【 0 0 8 2 】

##### 【発明の効果】

本願発明は、式 1 に示した、ケイ素原子の 4 個の置換基のうち、1 個は加水分解が不可能で、化合物同士の重縮合に関与しない置換基  $R_4$  で置換されたものの縮合体を用いて繊維素材をコートして、適度な強度と良好な光透過性、良好な撥水性と柔軟性、更には対摩耗性と難燃性（耐熱性）を付与したコート素材を製造するものである。

#### 【 0 0 8 3 】

したがって本願発明によれば、実施例の記載からも明らかなように、身近に存在する和紙、洋紙、布等の繊維素材の、柔軟性を有するという性質を生かして、更に前記のような種々の特性が付与されたコート素材が提供できるのである。しかも、これらコート素材に付与される種々の特性は、例えば、触媒として使用する有機金属触媒の選択と使用量、式 2 及び／又は式 3 の化合物の選択と使用量、コート液の塗布量等を任意に選択・調整することにより、実施者が比較的自由に調整可能であるという効果もある。

#### 【 0 0 8 4 】

本願発明では、コート液を塗布することによりコート素材を製造するものであるから、従来から使用されている、パラフィン紙等のように、高い光透過性と優れた撥水性を呈することはできるが、工場生産によらなければ製造できなかった素材とは異なり、通常の紙素材等、身近に存在し、簡単に入手できるものについて、その柔軟性を生かしたまま、強度、光透過性、撥水性、難燃性そして耐摩耗性を付与できるという効果がある。

## 【 0 0 8 5 】

また、その丈夫さゆえに障子住宅やホテル・旅館等で障子紙として使用されているレーヨン障子紙等との比較では、本願発明によって製造されるコート素材は、静電気を生じ難いため、埃がつき難く、しかもレーヨン障子紙を超える撥水性を有しているため、濡れ雑巾等での拭き掃除が可能で、洗っても水分を吸い込んで接着部分が剥がれることがない、という効果がある。

## 【 0 0 8 6 】

つまり、本願発明にしたがって通常の障子紙から製造したコート素材では、レーヨン障子紙に代表される特殊障子紙のように、レーヨン、アクリル、塩化ビニルといった化学物質を使用していないため、静電気が発生する事が無く、埃が付きにくいという効果を達成できるのである。従来の特種障子紙は、長年の使用の間に周囲のほこりを吸着して黒ずんでしまい、一定間隔で張り替えの必要があったが、本願発明で製造したコート素材による障子紙では、長期間の使用でも黒ずむことがなく、張り替え間隔を飛躍的に長くすることができるのである。

## 【 0 0 8 7 】

また本願発明により製造したコート素材を、従来のゾルーゲル液を用いて製造したものと比較すれば、シランカップリング剤を用いる必要がないことから、コート膜の形成反応が不均一になることがなく、したがって、コーティング膜の強度は低下しないという効果がある。また更には、式 1 の化合物等は合成が容易であることから、従来の有機・無機複合材料を用いるものと比較して、より安価にコート素材を提供し得るという効果もある。

## 【 0 0 8 8 】

そして、特許第 3 0 2 0 9 3 4 号公報に記載されたものとの比較では、本願発明のコート液は、ホウ素イオンやハロゲンイオンを含まないから、紙の中性化が生じることはなく、コート液及び製造したコート素材の長期保存が可能になるという効果に加え、本願発明によって製造されるコート素材のコート膜は、硬いシロキサン結合のネットワークのみで形成されたものではないから、一定の硬さと柔軟性を併せ持ち、機械強度が高いという効果がある。そして更には、ホウ素イオン及びハロゲンイオンを使用しないため、本願発明のコート液や製造方法では

、使用済液の廃棄が、前記イオンを使用するものよりも容易であるという効果もある。

#### 【 0 0 8 9 】

本願発明によって、例えば色つき紙を繊維素材として製造したコート素材は、例えばそのまま、又は通常の透明ガラスに貼り付けたうえで、ステンドグラス風の窓ガラスや、優れた美しさを醸し出す電気スタンドの傘（シェード）等として使用することができる。特に、和紙を利用した日本古来の紙の美しさを表現できる、シェード等とすれば、紙そのものが有する美しさや特性を備えるとともに、撥水性に富み、耐水・防水性に富む素材を提供できる。

#### 【 0 0 9 0 】

加えて、本願発明により製造されるコート素材は、通常の紙と比べて、前記種々の特性を有しているので、これを利用した諸製品は、長期間の使用にも堪え得るものである。例えば、障子紙からコート素材を製造した場合は、その厚さを 1 mm 程度以下としながら、紙の両面にコート膜を形成させることによって、丈夫で燃えにくく、かつ、耐水性に優れ、汚れた場合には、洗って繰り返し使用することが可能な、極めて経済的な障子紙を提供できる。また例えば、障子紙から製造したコート素材は、従来のものと比較して優れているとはいえ、衝撃等により破損しないわけではない。しかしながら、単なるガラスのように破片が散乱することがないため安全性に優れ、近年の高齢化社会に伴うバリアフリー住宅の需要にも貢献できる。

#### 【 0 0 9 1 】

本願発明によって製造されるコート素材は、極めて安定なコート膜で覆われているため、内部から、最近注目されている住宅建築時に使用される化学物質が気化することが少ないという特徴を有する。したがってこのコート素材を、壁紙や障子紙等、住宅の内部で使用される製品に使用すれば、人体に起こるアレルギーを防止或いは低減することもできる。

#### 【 0 0 9 2 】

また、本願発明の製造方法に従えば、コート膜によって与えられる種々の性質の度合いはもとより、そのコート膜の厚みをも任意に調整できるから、例えば、

戸外の風雨に曝される場所で使用する製品に使用する場合や壁紙等の室内装飾用に使用する場合等、必要に応じて各化合物の種類や量を調整し、最適なコート素材を製造・提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

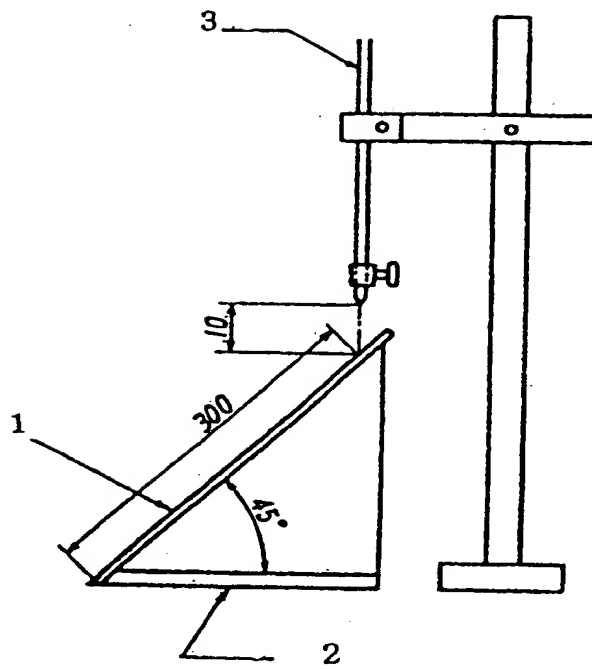
図 1 は、撥水性を評価するために使用した試験装置を説明するためのものである。

【符号の説明】

- 1 試験片
- 2 取り付け台
- 3 ビュレット

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 繊維素材の柔軟性等の性質に鑑み、身近に存在する和紙、洋紙、布等の繊維素材に処理することにより、適度な強度と良好な光透過性、更には良好な撥水性を付与したコート素材を製造する方法と、該方法において使用するコート液を提供する。

【解決手段】 繊維素材に、シラン系コート液を塗布し、触媒の作用で硬化・固化させて、適度な強度と良好な光透過性及び撥水性を付与させたコート紙を製造する方法及びそのためのコート液により前記課題を解決する。

【選択図】 なし

特 2 0 0 0 - 2 4 2 2 6 9

**認 定 ・ 付 加 情 報**

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 4 2 2 6 9
受付番号	5 0 0 0 1 0 2 1 3 0 6
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 2 年 8 月 1 1 日

**< 認定情報・付加情報 >**

【提出日】	平成12年 8月10日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 0 0 2 7 4 7 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 1 1 月 2 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央 5 丁目 7 番 2 号  
氏 名 株式会社飾一



Creation date: 09-02-2003  
Indexing Officer: KUNG - KIM-LOAN UNG  
Team: OIPEBackFileIndexing  
Dossier: 09874055

Legal Date: 02-28-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	2
2	NPL	6

Total number of pages: 8

Remarks:

Order of re-scan issued on .....